

二・三の酸化物磁性材料の製造化学的研究

著者	西川 友三
号	62
発行年	1968
URL	http://hdl.handle.net/10097/11011

氏 名 (本 籍)	西 川 友 三 (大 阪 府)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 6 2 号
学位 授与 年月 日	昭和 4 3 年 1 1 月 6 日
学位 授与 の 要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 2 8 年 3 月 京都大学工学部工業化学科卒業
学 位 論 文 題 目	二，三の酸化物磁性材料の製造化学的研究

(主 査)

論 文 審 査 委 員	教授 梅 屋 薫 教授 村 上 恵 一
	教授 前 田 四 郎 教授 外 島 忍
	教授 津 屋 昇

論 文 内 容 要 旨

緒 言

本論文における研究は、Ni, Mn などの重鉄酸塩であるフェライトと、クロムの二酸化物である二酸化クロムなどの酸化物強磁性物質の製造方法について、とくに圧力を加えた条件で製造するという方法に重点をおいて検討し、その検討にもとづいて、これら物質の新規用途の開発を考えようとしたものである。

本論文は、第 1，第 2 の 2 つの章からなるが、第 1 章では、従来、焼結体窯業材料について行われていた、成形後に焼成するという製造過程を、焼成後に成形するという過程に変えることの可能性をしらべ、それによって、焼結体窯業材料を、金属材料のように機械加工によって精密な

形に仕上げることができるかどうか、また、そのような焼結体窯業材料をフェライトについて作るには、どのようにすればよいかを、検討したものである。

また、第2章では、二酸化クロム粒子の大きさを、高压酸素下での熱分解過程において、小さくする問題について検討を加えた。すなわち、三酸化クロムの熱分解で生ずる二酸化クロムの粒子は、 10μ 近くの大きさの、かなり小さい粒子であるが、それにしてもなお、実用の目的からして大きすぎる。また、これくらいの大きさの粒子では、通常の機械的粉碎の方法では粉碎の効果がよくないので、三酸化クロムから二酸化クロムへ分解する過程での、化学変化の過程を通して、どうすれば小さくできるか、また、それができるための条件について、検討したものである。

第1章 高密度フェライトの製造化学的研究

焼成後に機械加工するということから考えて、まず、機械的に強いフェライトが作られなければならない。その目的のためには、まず、フェライト焼結体中に気孔がなく、また、粒径などについてよく制御された顕微鏡組織をもった焼結体を作られなければならない。この章では、まず、その問題の解決について検討し、さらに、その機械加工性や耐摩耗性などの、工作や実用上に必要な性質をしらべ、最後に、その応用の例を示した。

第1-1節 高密度フェライトの製造方法に関する研究

気孔がなく、しかも、粒径などの顕微鏡組織がよく制御されたフェライト焼結体を作るには、焼結と結晶粒成長の過程がよく制御されなければならない。その目的のためには、焼結の方法として、ホットプレスの方法を選び、フェライトについて、ホットプレス法の条件を検討した。フェライトは、焼成雰囲気の影響を受けやすいので、少なくとも、中性雰囲気から、酸性までの、酸素を含んだ雰囲気でもホットプレスされなければならない。そのことのために、型材料の選定がむずかしいが、あらかじめ、よく表面を酸化しておいた炭化珪素の型が、最ものものであった。フェライトのホットプレスは、用いるフェライトの粉の性質にもよるが、温度 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $50\sim 250\text{ kg/cm}^2$ の範囲で、効果よくホットプレスできた。また、そのようにしてえられたフェライト焼結体の強度は、通常のものにくらべて、充分なものであった。

第1-2節 高密度フェライトのヤング率、内部摩擦測定装置の試作

第1-3節、第1-4節の研究で、フェライトの基本的な機械的性質として、抗折強度の外に、機械加工性（機械加工時のかけの発生の問題に関係する）や耐摩耗の問題について検討を加えたが、その研究に必要なヤング率、内部摩擦の測定装置として、懸垂振動型の測定装置を試作した。この装置は、試料の駆動部分、その振動の取出し部分、および、試料懸垂部の三つの主要部分から成り立っている。試料のヤング率は、適当な形状、寸法をもった試料の共振周波数を測定し、

この共振周波数から計算した。この節では、この種装置を試作する際の問題点、および、測定の信頼性について討議した。

NiZn系のフェライトについてのヤング率は測定値は 1.737×10^{12} dynes/cm²であり、しかも、その値の再現は確かであった。また、フェライトのヤング率と気孔率の関係をしらべたが、MgO にたいして報告されている結果と、同傾向の結果をえた。この装置の高温での動作をしらべるために、ヤング率や内部摩擦の温度変化を測定したが、一応支障なく使用できることが解った。

第1-3節 高密度フェライトの機械加工性についての研究

一般に、従来が多結晶焼結体は脆く、機械加工、たとえば、切断機（ダイヤモンドカッターのような種類のもの）での切断に際して、多くのかけを発生した。本節の研究は、上記のようなことに関係して、高密度フェライトの機械加工性の問題を、耐熱衝撃性の問題として考える。まず、NiZnフェライトの抗折強度とヤング率を、フェライト焼結体の気孔率、粒子径の函数として求めた。一方、機械加工に際するかけの発生のしやすさは、ダイヤモンドカッターでフェライト焼結体を切断したあとの、切断稜線のようなすを、顕微鏡で観察することによって、かけやすいか、かけにくいかを判断した。このかけの発生の程度は、 $(1-\mu)\sigma_b/E$ (μ : ポアソン比, σ_b : 抗折強度, E : ヤング率) の値の増加する程、良好となることが解った。しかし、かけの発生の難易は、気孔率には直接には関係しなかったが、気孔率が小さいということは、 σ_b が大きくなるということに比例するので、気孔率が小さいことは必要条件であった。したがって、耐機械加工性の良好なフェライト焼結体というのは、気孔率や結晶粒径が小さい焼結体ということであり、フェライトのホットプレスによって、はじめてえられることができた。

第1-4節 高密度フェライトの耐摩耗性に関する研究

高密度フェライトの機械的性質の1つとして、本節では、耐摩耗性の問題を取上げる。フェライト多結晶体の場合には、摩耗は表面からすり減っていくというよりも、多結晶表面から、結晶粒子が剝離するということによって進行した。すなわち、焼結体の結晶粒界による内部摩擦が極大を示す温度の低いものほど、剝離の進行がはやいという結果を示した。このことは、微量不純物の添加により、粒界のようすを変えることによって、ある程度まで、変化させることができた。

第2章 強磁性二酸化クロムに関する製造化学的研究

この章では、二酸化クロムの製造化学的問題として、(三酸化クロム+不純物)の系での、熱分解の問題を主として取り上げて、その過程を通して、小さい二酸化クロム粒子を作る方法につ

いて考えた。

第2-1節 強磁性二酸化クロムについて

本節では、三酸化クロムの熱分解によって、二酸化クロムを作るときの反応や、えられる二酸化クロム粉末の物理、化学的性質の一部について、文献を整理してまとめた。二酸化クロムは、三酸化クロムの高圧酸素下での熱分解によって生成されるもので、その強磁性体としての飽和磁化は、室温で、酸化物磁性材料中、最大であるといわれている。

第2-2節 強磁性二酸化クロムの誘導体に関する研究

二酸化クロムの磁気的性質を変えるために、(三酸化クロム+不純物)の系での、熱分解反応について、検討を加えた。(三酸化クロム+不純物)の系での熱分解生成物について特徴的なことは、三酸化クロムの熱分解に際して加えられた不純物元素は、

1. 二酸化クロム中に固溶する。
2. 二酸化クロム中に固溶せず、別の不純物酸化物として、二酸化クロムと混在する。

という2つの場合にわけられることである。この節では、1.の例として、バナジウム元素の場合についての研究結果を述べた。

二酸化クロムのキューリー温度、格子常数、飽和磁化といった、物理的性質をしらべると、加えたバナジウムの量とともに、これらの性質が変化し、熱分解に際して三酸化クロムに加えられたバナジウムは、二酸化クロム中に固溶することを示した。しかし、電子顕微鏡によるその形態の観察では、粒子の形はほとんど変っていない、一方、抗磁力といった性質にも、ほとんど、変化がなかった。

第2-3節 強磁性二酸化クロムのテルル誘導体に関する研究

本節では、(三酸化クロム+不純物)の系の熱分解で、熱分解に際して加えられた不純物元素が、二酸化クロムの結晶の中に固溶せず、不純物酸化物として析出し、混在する場合の例を、テルルの場合についてのべる。この場合には、熱分解で生成した二酸化クロムのキューリー温度、格子常数といった性質は、熱分解に際して加えたテルルの量に関係せず、二酸化クロムそのものの性質と何ら変わりがなかった。しかし、飽和磁化の測定値は、加えたテルルがクロムと反応して、 TeCr_2O_6 のような非磁性の酸化物を作って、二酸化クロムの間に混在していることを示したにも拘らず、二酸化クロムの粒子は小さくなり、抗磁力の値が大きくなった。

第2-4節 強磁性二酸化クロムの焼結に関する研究

第1章では、フェライトのホットプレスによる焼結体の作成の問題についてのべたが、この節では、二酸化クロムのホットプレスによる焼結の問題について考えた。すなわち、二酸化クロムは、500℃前後の低い温度で分解して、三酸化物になってしまうので、強磁性体の焼結体は、

通常のように、空気中に焼成しただけではえられない。それゆえに、焼結の温度をかせぐ意味で、焼結にたいする圧力の効果をしらべた。焼結はすべて450℃で行ったが、15,000kg/cm²以下の圧力では、えられた焼結体の破断面の電子顕微鏡写真からすると、粒間破壊のみが観察され、また、各結晶粒子ももとの形のままで、焼結があまり進んでいないことを示した。しかし、25,000kg/cm²の圧力を加えると、えられた焼結体の破面では、粒内破壊が観察され、粒間にかなり強い結合が生じていることが明らかであった。さらに、30,000kg/cm²の圧力では、焼結が非常に進み、その嵩比重はX線比重の99%となり、また、その研磨面は金属光沢を示すほどであった。

結 び

第1章の研究では、フェライトをホットプレスすることによって、高密度な、機械的強度の強いフェライト焼結体を作り、その機械的性質に検討を加えた。このものは、その後、十分な機械加工に耐え、ビデオ・テープ・レコーダー用ヘッドのような、精密な形に加工され、また、その耐摩耗性の良好さとも一致して、実用に供されている。

第2章の研究からえられた、小さい粒子の二酸化クロムは、その高い飽和磁化と、抗磁力とによって、現在、ビデオ・テープ用磁性材料として、実用化の問題が検討されつつある。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は、Ni フェライト、Mn フェライトならびに CrO_2 などの酸化物磁性体材料を、圧力をかけた状態で製造する方法に関するものである。

内容は第1、第2の2章からなり、それぞれ4節から構成されている。第1-1節では、高密度フェライトを得るための製造化学的条件を解明し、温度範囲 $1,000 \sim 1,300^\circ\text{C}$ 、圧力範囲 $50 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$ がホット・プレス条件として最適であることを確かめた。第1-2節では、高密度フェライトのヤング率、内部摩擦係数について、さらに、第1-3節ではこれらの価と機械加工性との関連について検討し、最終的に熱衝撃性を向上させるための必要条件として、フェライト焼結体中の気孔率の小なること、および構成結晶粒が充分微細であることなどを確かめ、ホット・プレス法はこれら両条件を具備した優れた製造法であることを立証している。また第1-4節では、結晶粒界に起因する内部摩擦の極大点を示す温度に注目し、その温度の高い程剝離現象の進行が遅いことを明確にし、さらに前節との関連において応用例として VTR ヘッドを試作し耐摩耗特性等の優れていることを実証した。

第2-1節は、 CrO_2 粉末の物理、化学的性質についての概説を行なっている。第2-2節では、 CrO_2 の磁氣的性質を改善するために、(CrO_2 + 添加物) の系の熱分解反応を研究し、強磁性 CrO_2 粉末を高圧ガスの雰囲気下で製造する基本条件の決定を行なっている。第2-3節では添加物として Te を用いた場合、反応物を微粒化し、その磁氣的性質を向上せしめ得ることを確かめ、さらに、これを原料とした磁気記録テープを試作し検討した結果、その周波数特性が極めて優秀であることを立証している。最後に第2-4節では、このようにして得られた CrO_2 粉末を原料粉末として焼結体を得るためのホット・プレス条件につき検討を行ない、温度 450°C 、圧力範囲 $25,000 \sim 30,000 \text{ kg/cm}^2$ で、嵩密度が X 線密度の 99% 以上の焼結体の得られることを明確にしている。

以上要するに本論文は、高圧下での Ni ならびに Mn フェライトの製造化学的研究、また CrO_2 の高圧ガス圧下での反応工学的研究、さらにこのようにして製造された高密度かつ高い飽和磁化ならびに抗磁力を有する CrO_2 粉末を、高温高圧下で焼結させる製造化学的研究に関するものであり、得られた重要な知見は、固体反応工学、磁性材料学ならびに窯業工学上寄与するところが多い。

よって本論文は、工学博士の学位論文として合格と認める。